

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-248429

(43)Date of publication of application : 22.09.1997

(51)Int.CI.

B01D 61/16  
B01D 61/58

(21)Application number : 08-057685

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.03.1996

(72)Inventor : FUSAOKA YOSHINARI  
MINAMIGUCHI NAOSHI  
TAKEUCHI HIROSHI

## (54) SEPARATION METHOD AND APPARATUS THEREFOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To more inexpensively and stably obtain a low conc. soln. with high efficiency from a highly conc. soln. in high yield by reduced energy by preliminarily raising the pH of water to be treated to remove insoluble matter and further performing separation.

**SOLUTION:** A pretreatment apparatus for raw water consists of a sterilizing agent injection device, a flocculant adding device, a sedimentation tank, a two- bed sand filter and a polishing filter. A device 2 raising pH of a liquid to be treated consists of an alkali aq. soln. tank, an injection pump and a mixer. A device 3 removing a precipitate in a liquid to be treated raised in pH is composed of an ultrafiltration membrane device, a precise filter membrane device or a crystallization device. A device adjusting the pH of treated water consists of a tank of an acid aq. soln., a reducing agent and a scale inhibitor, an injection pump and a mixing tank. Finally, as a device 5 for further separating treated water, various distillers, an electrodialyzer or a reverse osmosis membrane separator can be used.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.01.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-01708

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 01.02.2005

[Date of extinction of right]

### BEST AVAILABLE COPIE

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-248429

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl.  
B 01 D 61/16  
61/58

識別記号

序内整理番号

F I

B 01 D 61/16  
61/58

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平8-57685  
(22)出願日 平成8年(1996)3月14日

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全9頁)

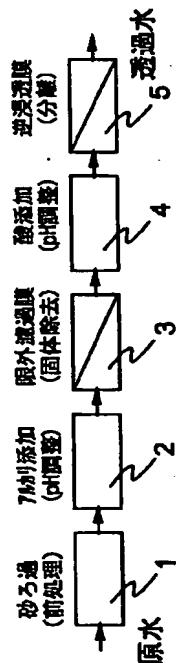
(71)出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72)発明者 戸岡 良成  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(72)発明者 南口 尚士  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(72)発明者 竹内 弘  
千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レ株  
式会社東京事業場内

(54)【発明の名称】 分離方法およびその装置

(57)【要約】

【効果】 高濃度溶液、特に海水から高い収率、少ないエネルギーで、より安価に、スケール発生が少なく、造水量の低下が少なく、低濃度溶液を安定に得ることができる分離方法および装置を提供することができる。

【解決手段】 あらかじめ被処理水のpHを上げ、非溶解物を除去した後、さらに分離することを特徴とする分離方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】あらかじめ被処理水のpHを上げ、非溶解物を除去した後、さらに分離することを特徴とする分離方法。

【請求項2】非溶解物を除去する方法が限外濾過膜または精密濾過膜によるろ過、または晶析であることを特徴とする請求項1記載の分離方法。

【請求項3】非溶解物を除去した溶液のpHを下げた後、さらに分離することを特徴とする請求項1記載の分離方法。

【請求項4】被処理液のpHを8以上にすることを特徴とする請求項1記載の分離方法。

【請求項5】非溶解物を除去した溶液をさらに分離する方法が膜分離法であることを特徴とする請求項1記載の分離方法。

【請求項6】非溶解物を除去した溶液をさらに分離する方法が逆浸透法であることを特徴とする請求項1記載の分離方法。

【請求項7】非溶解物を除去した溶液のpHを8以下にすることを特徴とする請求項3記載の分離方法。

【請求項8】晶析残液を限外濾過膜または精密濾過膜でろ過した後、さらに分離することを特徴とする請求項2記載の分離方法。

【請求項9】非溶解物を除去する方法が流動床によることを特徴とする請求項1記載の分離方法。

【請求項10】被処理液のpHを上げる手段と、析出した固体を除去する手段、および非溶解物を除去した溶液をさらに分離する手段を有することを特徴とする分離装置。

【請求項11】あらかじめ被処理水のスケール成分を非溶解化して除去した後、さらに分離することを特徴とする分離方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、スケール成分を含む溶液を分離するための新規な分離方法及び分離装置に関するものである。本発明によって、スケール成分を含む溶液からスケール発生を防止して高い回収率、少ないエネルギー、費用で低濃度溶液を得ることができ、一方ではスケール発生を防止して有用成分を濃縮することができる分離方法および装置を提供することができる。本発明の方法および装置はカルシウムやマグネシウムなどのスケール成分を含むかん水の脱塩、海水の淡水化、また排水の処理、有用物の回収に用いることができる。特にスケール成分の濃度の高い硬水の脱塩、有害物除去、高回収率の海水淡水化の場合に効果が大きい。

## 【0002】

【従来の技術】混合物の分離に関して、溶媒（例えば水）に溶解した物質（例えば塩類）を除くための技術には様々なものがあるが、近年、省エネルギーおよび省資

源のためのプロセスとして膜分離法が利用されてきている。膜分離法の中には、精密濾過（MF；Microfiltration）法、限外濾過（UF；Ultrafiltration）法、逆浸透（RO；Reverse Osmosis）法がある。さらに近年になって逆浸透と限外濾過の中間に位置する膜分離（ルースROあるいはNF；Nanofiltration）という概念の膜分離法も現われ使用されるようになってきた。例えば逆浸透法は海水または低濃度の塩水（カン水）を脱塩して工業用、農業用または家庭用の水を提供することに利用されている。逆浸透法によれば、塩分を含んだ水を浸透圧以上の圧力をもって逆浸透膜を透過させることで、脱塩された水を製造することができる。この技術は例えば海水、カン水、有害物を含んだ水から飲料水を得ることも可能であるし、また、工業用超純水の製造、排水処理、有価物の回収などにも用いられてきた。

【0003】特に逆浸透膜による海水淡水化は、蒸発のような相変化がないという特徴を有しており、エネルギー的に有利である上に運転管理が容易であり、広く普及を始めている。

【0004】逆浸透膜で溶液を分離する場合は、膜の両面に接する各溶液の溶質濃度によって定まる溶液自身の持つ化学ボテンシャル（これを浸透圧で表わすことができる）の差以上の圧力で溶液を逆浸透膜面に供給する必要があり、たとえば海水を逆浸透膜モジュールで分離して真水を得る場合は、最低3.0 MPa程度以上、実用性を考慮すると少なくとも5.0から6.0 MPa程度以上の圧力が必要となり、供給液は加圧ポンプでこれ以上の圧力に加圧されないと充分な逆浸透分離性能は発現されない。

【0005】逆浸透膜による海水淡水化の場合を例にとると、通常の海水淡水化技術では海水から真水を回収する割合（収率）は高々40%であり、海水供給量に対して40%相当量の真水が膜を透過して得られる結果、逆浸透膜モジュールの中で海水濃度が3.5%から6%程度にまで濃縮されることになる。このように海水から収率40%の真水を得るという逆浸透分離操作を行うためには、濃縮水の濃度に対応する浸透圧（海水濃縮水濃度6%に対しては約4.5 MPa）以上の圧力が必要である。真水の水質がいわゆる飲料水レベルに対応でき、かつ充分な水量を得るために、実際には、濃縮水濃度に対応する浸透圧よりも約2.0 MPa（この圧力を有効圧力と呼ぶ）程度高めの圧力を逆浸透膜に加えることが必要であり、海水淡水化用逆浸透膜モジュールは6.0から6.5 MPa程度の圧力をかけて収率40%という条件で運転されるのがふつうであった。

【0006】海水供給量に対する真水の収率は、直接コストに寄与するものであり、収率は高いほど好ましいが、実際に収率を上げることについては運転操作面で限

度があった。すなわち、収率を上げると濃縮水中の海水成分の濃度が高くなり、ある収率以上では炭酸カルシウムや硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウムなどの塩、いわゆるスケール成分濃度が溶解度以上になって逆浸透膜の膜面に析出して膜の目つまりを生じさせる問題がある。

【0007】現在の（最高収率として広く認識されている）収率40%程度においては、これらのスケール成分の析出の心配は小さく特に対応は不要であるが、それ以上の収率で逆浸透膜の運転操作を行おうとすると、これらのスケール成分の析出防止のために、塩の溶解性を高めるスケール防止剤を添加することが必要となる。しかしながら、スケール防止剤を添加したとしても上記のスケール成分の析出を抑制できるのは濃縮水濃度で10から11%程度である。このため、海水濃度3.5%の海水を海水淡水化する場合では、物質収支的に収率は65から68%程度が限度であり、また原海水の変動異種成分の影響などを考慮すると、逆浸透膜海水淡水化プラントを安定に運転できうる可能性のある実際の収率限度は60%程度であると認識される。また、スケール防止剤は、一般にポリリン酸系やポリアクリル酸系の物質が多く、これを添加した場合逆浸透膜の濃縮液中に濃縮され、例えば海水中に放出される。

【0008】逆浸透膜海水淡水化プラントを従来の最高収率レベルの約40%で運転する場合は、単にモジュールを複数本並列に配列させて圧力6.5MPa（温度20°Cの場合）で運転し、透過水の全量に対して供給海水量を2.5倍に設定することで、上記のファウリングおよび濃度分極の防止条件は十分に満足されており、安定な運転が行われてきた。また、特にモジュール内部の各エレメントの透過水のバランスや濃縮水のスケール成分析出などを考慮することなどは必要なかった。

【0009】逆浸透膜海水淡水化プラントの更なるコスト低減をめざしていく場合は、収率を高めることが非常に重要であり、前述のように通常の方法で海水の淡水化を行なうと、海水濃度3.5%の海水淡水化収率としては収率を40%以上まで高めることが望ましく、適量のスケール防止剤の添加を前提として、通常RO膜の運転圧力としては、濃縮水の浸透圧よりも約2.0MPa高い7.0MPa以上の圧力で運転することが必要となる。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の前処理で高排除率の膜を用いた分離では40%以上の回収率で運転を行なうには供給液に7.0MPa以上という圧力を一度にかける必要があり、そのため膜面のファウリングが大きくなりすぎる、さらにファウリング物質によっては重金属など膜を劣化させるなどの問題が生じる。また、高排除膜での分離に際して、濃縮液側でのスケールの発生が大きいことも問題となる。

【0011】スケール防止剤を添加する方法やルースRO膜を組合せることによってこれまでいくつか濃縮手法、海水中のスケール成分の除去などの手法が考案されているが、高回収率で海水などの高濃度溶液から真水を得る具体的な方法についてはいまだ解決されていないのが実情である。

【0012】本発明は、高濃度溶液から高い収率、少ないエネルギー、より安価に高効率に低濃度溶液をより安定に得ることができる装置および分離方法を提供することにあり、特に、海水から40%以上という高い収率で、少ないエネルギーで真水を効率的に、かつ安定的に得るための装置および分離方法を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は基本的には、次の構成を有する。すなわち、「あらかじめ被処理水のpHを上げ、非溶解物を除去した後、さらに分離することを特徴とする分離方法。」である。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明において被処理水とは、分離するための被分離液のこととて例えば海水、高濃度かん水、排水などである。特に本発明の方法は、スケール成分、即ち、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムなどのスケール発生の原因となる多価金属イオン、重金属イオンを含有する溶液の分離に効果が大きい。

【0015】スケールとは、前述のようなカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム等の多価金属イオン、重金属イオンの炭酸塩、硫酸塩、水酸化物等の無機塩を主体とするものであるが、スケールになりうるものならば、何等これらに限定されるものではなく、その他のpHを上げることにより析出する成分、あるいは有機物などが含まれる場合もあり得る。

【0016】被処理液のpHを上げることにより、被処理液中のスケール成分が炭酸塩、硫酸塩、水酸化物として析出する。また、場合により凝集剤により析出させたり、あるいはpH上昇と凝集剤添加を併用したりしても良い。pHを上げる方法としては、被処理液にアルカリ性水溶液を添加する方法、アルカリ性物質の固体粒子に被処理液を接触させる方法などがあるが、本発明はこれらpHを上げる方法によって制限されるものではない。アルカリ性水溶液は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど水溶液でアルカリ性を示す化合物の水溶液であり、スケール成分の濃度を考慮すると、アルカリ金属類の水酸化物が好ましく、コスト、取扱の容易さ、入手のし易さを考慮すると水酸化ナトリウムが好ましい。アルカリ性物質の固体粒子としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水に溶解してアルカリ性を示す固体を含有する固体が上げられる。

【0017】析出あるいは晶析がしやすいためにはpH

の値は8以上であり、好ましくは9以上、さらに好ましくは10以上である。pHの値が低いと析出が十分でなく、その後の分離で濃縮倍率が上がるとスケールが発生する場合がある。

【0018】さらに析出・晶析し易くするために液温を下げるのもよい。特に限定されるものではないが、好ましくは室温～0℃、より好ましくは15～5℃に調整する。

【0019】前述の処理により、スケール成分などが非溶解物を生成する。非溶解物とは、肉眼で認められるサイズの結晶やペレットなどを含むことはもちろん、顕微鏡サイズ、あるいはコロイドレベルの微粒子などの固体物なども含まれる。溶液に溶解した状態でなく、ふるいや分離膜や重力沈降法などで分離できうる形態ならば特に限定されるものではない。

【0020】非溶解物を濾過する限外濾過膜または精密濾過膜としては孔径10μm以下の平膜または中空糸膜が使用できる。好ましくは孔径は1μm以下であり、微小な固体を除去するためには孔径0.1μm以下、さらに好ましくは0.05μm以下である。また、装置の設置や取扱の容易さから中空糸型の膜が好ましい。さらに、安定に運転するためには逆洗浄可能な膜、モジュール構造であることが好ましい。

【0021】限外濾過膜は例えば複数本の中空糸膜を束ねてなる中空糸モジュールであるが、装置の運転上中空糸膜表面の汚れを物理的洗浄手段によって除去しつつ、長期間使用可能な中空糸膜を用いることが必要である。物理的な洗浄手段としては、ろ過水の逆方向流水洗浄や空気によるエアーフラッシングまたはスクラビング洗浄を用いることができる。

【0022】例えば本発明で使用できる中空糸膜モジュールとしては中空糸膜束の端部を接着剤で固めた後で切断により中空糸膜内部を開孔させてなる中空糸膜モジュールであり、特に構造は問わないが、物理洗浄の手段と組合せて最適形状を採用することができる。特に好ましくは、タンク形状の容器の中に、複数本の中空糸膜エレメントを装填した形状のモジュールが大容量化に適しており、最も好ましい。中空糸膜モジュールを構成する中空糸膜としては、多孔質の中空糸膜であれば特に限定しないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルーエーテルケトン(PEEK)、ポリフェニレンスルフィドスルホン(PPS)、ポリフェニレンスルホン(PPSO)、ポリビニルアルコール、セルロースアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミドなどの有機物、セラミック、金属などの無機物その他の材質を選定することができる。この中で特に好ましい中空糸膜素材としては、アクリロニトリルを少なくとも一成分とする重合体から

なる中空糸膜が適當である。アクリロニトリル系重合体の中で最も好ましいものとしては、アクリロニトリルを少なくとも50モル%以上、好ましくは60モル%以上と、該アクリロニトリルに対して共重合性を有するビニル化合物一種または二種以上を50%以下、好ましくは0～40モル%とからなるアクリロニトリル系共重合体である。また、これらアクリロニトリル系重合体二種以上、さらに他の重合体との混合物でもよい。上記ビニル化合物としては、アクリロニトリルに対して共重合性を有する公知の化合物であれば良く、特に限定されないが、好ましい共重合成分としては、アクリル酸、イタコン酸、アクリルサ酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、アルスルホン酸ソーダ、p-スチレンスルホン酸ソーダ等を例示することができる。

【0023】晶析の方法としては、タンクなどの内で、時間を掛けて結晶を析出する方法や攪拌槽でゆっくり攪拌しながら結晶を析出する方法があるが、短時間に大量に処理するためにはあらかじめ投入した結晶核となる粒子と接触させて粒子表面に結晶を析出させることができ。さらに、該粒子と接触させる方法としては、粒子を塔の中に充填しておきpHを上げた被処理液を塔の中に通液する方法、流動床式の充填槽に粒子を充填しておき被処理液を通液する方法などがある。流動床式の装置としては充填槽に粒子を充填し底部には前記粒子が漏出しない程度口径のメッシュあるいはふるいを配置し、ここより、被処理液を上向流として流す様が挙げられ、具体的な例を挙げるなら、ペレットリアクター(西原環境衛生研究所製)などが使用できる。なお、結晶核となる粒子のサイズとしては、好ましくは、2～350メッシュ、より好ましくは、3～250メッシュ、さらに好ましくは、5～150メッシュであり、材質としては非溶解物と同様の炭酸カルシウム、硫酸カルシウムなどが好ましいが、特に限定されるものではない。結晶となる粒子は非溶解物が晶析してきて、徐々に大きくなるので、定期的に回収する。

【0024】また、通常晶析残液は結晶または結晶付着粒子を重力沈降して上澄液を取り出すことによって得られるが、より短時間に微小粒子までを取り除くには限外濾過膜または精密濾過膜でろ過することが好ましい。限外濾過膜または精密濾過膜としては前述の各膜を使用することができる。

【0025】限外濾過膜、精密濾過膜の濾液または晶析残液は、スケール成分の濃度が低くなっているため、高収率で脱塩、有用物回収が可能である。濾液または晶析残液をさらに分離する方法としては、蒸留、電気透析、逆浸透などの方法があり、本発明の方法はいずれにおいても効果がある。本発明における蒸留法とは一般に飲料水等の水を製造する場合や、溶液の分離濃縮に用いられる蒸留法およびその装置であり単蒸留法、多段蒸留法、真空蒸留法、フラッシュ蒸留法などの方法とその装置が

使用できる。また、電気透析法とは一般に溶解塩類の濃縮、塩水の淡水化に使用されるイオン交換膜を積層しその両端に電圧をかけて被処理水を処理する方法である。さらに、逆浸透法とは半透膜に被処理水を接触させ、被処理水の浸透圧以上の圧力を被処理水にかけ、半透膜を通して低濃度水溶液を得る方法であり、一般に海水・かん水の淡水化に用いる逆浸透法や硬水の軟水化に用いるルースRO法（ナノフィルトレーション法）である。本発明の方法は、特にスケール発生による造水量の低下が問題となる電気透析法、逆浸透法など膜を使用する分離方法で効果が大きく、逆浸透法に関しては好適に使用できる。

【0026】本発明において逆浸透膜とは、被分離混合液中の一部の成分、例えば溶媒を透過させ他の成分を透過させない半透性の膜である。ここで使用する半透膜を逆浸透膜と呼び、本発明においては一般的な逆浸透膜、ルースRO膜（ナノフィルトレーション膜）を含める。例えばその素材には酢酸セルロース系ポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ビニルポリマーなどの高分子素材がよく使用されている。またその膜構造は膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い活性層を有する複合膜がある。膜形態には中空糸、平膜がある。しかし、本発明の方法は、逆浸透膜の素材、膜構造や膜形態によらず利用することができいづれも効果がある。代表的な逆浸透膜としては、例えば酢酸セルロース系やポリアミド系の非対称膜およびポリアミド系、ポリ尿素系の活性層を有する複合膜などがあげられる。これらのなかでも、酢酸セルロース系の非対称膜、ポリアミド系の複合膜に本発明の装置及び方法が有効である。

【0027】逆浸透膜エレメントは上記逆浸透膜を実際に使用するために形態化したものであり平膜は、スパイラル、チューブラー、プレート・アンド・フレームのエレメントに組み込んで、また中空糸は束ねた上でエレメントに組み込んで使用することができるが、本発明はこれらの逆浸透膜エレメントの形態に左右されるものではない。

【0028】また、逆浸透膜モジュールユニットは上述の逆浸透膜エレメントを1～数本圧力容器の中に収めたモジュールを並列に配置したものでその組合せ、本数、配列は目的に応じて任意に行なうことができる。これらの逆浸透膜装置の運転圧力は、ルースROから通常ROの使用範囲が適用できる。特に、0.3～1.0MPaの超低圧、1.0～1.5MPaの低圧、5.5～6.5MPaの高圧、7.0以上の超高圧で使用することが好ましく、海水淡水化においては、高圧で回収率を上げて運転する場合や、多段で濃縮水をさらに昇圧していく場合、たとえば1段目5.5MPa、2段目9.0MP

aの濃縮水昇圧2段法の場合に本発明の効果が大きい。【0029】限外濾過膜、精密濾過膜の濾液または晶析残液は、そのまま各分離手段でさらに分離しても良いが、高回収率でスケールの発生を防止するためには溶液のpHを下げてから分離することが好ましい。このときのpHの値としては8以下、好ましくは7.5以下、さらに好ましくは7以下である。また、pHを下げ過ぎると配管、装置類などの腐食を招き、また薬品の使用量が多くなり過ぎてコスト的にも好ましくない。通常5以上にすることが好ましい。pHを下げる方法としては、塩酸、硫酸などの酸の水溶液を添加する方法がある。逆浸透膜で分離する場合は透過液の水質を考えると硫酸を使用することが好ましい。

【0030】また、限外濾過膜、精密濾過膜の濾液または晶析残液にスケール防止剤を添加しても構わない。スケール防止剤とは溶液中の多価金属イオンなどのスケール成分と錯体を形成し、スケールの発生を抑制するもので、有機や無機のイオン性のポリマーあるいはモノマーが使用できる。イオン性のポリマーとしてはポリアクリル酸、スルホン化ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアリルアミンなどの合成ポリマーやカルボキシメチルセルロース、キトサン、アルギン酸などの天然高分子が使用できる。有機系のモノマーとしてはエチレンジアミン四酢酸などが使用できる。無機系スケール防止剤としてはポリ磷酸塩などが使用できる。これらのスケール防止剤の中では入手のしやすさ、溶解性など操作のしやすさ、価格の点から特にポリアクリル酸系ポリマー、ポリ磷酸塩、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）などが本発明において好適に用いられる。ポリ磷酸塩とはヘキサメタ磷酸ナトリウムを代表とする分子内に2個以上の磷酸原子を有し、アルカリ金属、アルカリ土類金属と磷酸原子などにより結合した重合無機磷酸系物質をいう。代表的なポリ磷酸塩としては、ビロ磷酸4ナトリウム、ビロ磷酸2ナトリウム、トリポリ磷酸ナトリウム、テトラポリ磷酸ナトリウム、ヘプタポリ磷酸ナトリウム、デカポリ磷酸ナトリウム、メタ磷酸ナトリウム、ヘキサメタ磷酸ナトリウム、およびこれらのカリウム塩などがあげられる。

【0031】また、これらスケール防止剤の添加濃度は供給液中の少なくともスケール成分を取込める量であれば充分であるが、費用や溶解にかかる時間などの操作性を考慮すると一般的には0.01～1000ppmであり、正確には供給水の水質に依存するが通常、海水の場合では0.1～100ppmが好ましく、さらに好ましくは1～50ppmである。添加量が0.01ppmよりも少ない場合にはスケールの発生を充分に抑制できないため、膜性能の劣化が起こる。また、1000ppm以上ではスケール防止剤自体が膜表面に吸着して造水量を低下させたり、水質を悪化させるため好ましくない。多量にスケール成分を含む供給液では数十～数百ppm

の添加が必要な場合もある。

【0032】本発明の分離方法及び装置によって、通常の回収率よりも高い回収率で運転することが可能であり、分離のコストを考えると回収率はできるだけ高い方が好ましい。本発明の分離方法では回収率を通常の40%を越える値にすることができる、さらにコストを低減するためには50%以上の回収率で分離を行なうことが好ましい。

【0033】また、本発明の装置および分離方法は濃度の高い供給液の分離に適している。特に、溶質濃度が0.5%以上の溶液の分離に効果があり、海水の淡水化にも効果が大きい。

【0034】以下に、図を用いて本発明の装置の構成を説明するが、本発明はこれにより何等限定されるものではない。図1は本発明の装置全体の構成を示した1例である。1の部分は殺菌剤の注入装置および、凝集剤添加装置、沈殿槽、2層砂濾過器、ポリッシングろ過器からなり、原水の前処理を行う部分である。原水の前処理は、場合によっては一部省略して例えば殺菌剤の注入装置のみ、砂濾過のみでも良く、また、原水の性状によっては1の部分全体を省略しても構わない。2の部分はアルカリ水溶液のタンク、アルカリ水溶液の注入ポンプ、混合装置からなり、被処理液のpHを上げる装置である。2の部分にはアルカリ水溶液を注入するかわりに、固液接触塔なども使用できる。3の部分は限外濾過膜装置でpHを上げた被処理液中の析出物を除去する装置である。限外濾過装置の他には精密濾過装置または晶析装置が使用できる。4の部分は酸水溶液、還元剤、スケール防止剤のタンクおよび注入ポンプと混合槽であり、3の処理水のpHを調整する装置である。さらに5の部分は4の処理水をさらに分離するための装置であり、各種蒸留装置、電気透析装置、逆浸透膜分離装置などが使用できる。

【0035】図2は図1の2の部分をさらに詳細に示したフロー図の例である。図2の6は原液の送液ポンプ、7は混合槽または処理水の送液配管、8はpH調整用のアルカリ水溶液のタンク、9は薬液ポンプ、10は自動バルブ、11はpHメーターである。11のpHメーターで測定した供給液のpHの値は10の自動バルブあるいは薬液ポンプ9にフィードバックしてアルカリ水溶液の注入量を調整し、被処理液のpHを設定の値に保つ。

【0036】図3及び図4は図1の3の部分をさらに詳細に示したフロー図の例である。図3及び図4の12はろ過、晶析のための送液ポンプであり、13は限外濾過装置、精密濾過装置または晶析装置である。図3は、13の装置を単独で用いる場合であり、図4は13に晶析装置、14に限外濾過装置または精密濾過装置と組み合わせて多段で使用する場合である。また、図3及び図4では省略しているが、これらの限外濾過装置、精密濾過装置、晶析装置においては適宜、逆洗水のポンプおよび

注入口、薬液洗浄用の薬液ポンプおよび注入口、エアスクラービング用のエアポンプとエア注入口を設ける。

【0037】図5は図1の4の部分をさらに詳細に示したフロー図の例である。図5の15はろ過水の送液ポンプ、16は混合槽またはろ過水の送液配管、17はpH調整用の酸水溶液のタンク、18は薬液ポンプ、19は自動バルブ、20はpHメーターである。20のpHメーターで測定した供給液のpHの値は19の自動バルブあるいは薬液ポンプ18にフィードバックして酸水溶液の注入量を調整し、被処理液のpHを設定の値に保つ。また、21は還元剤の水溶液タンク、22は還元剤水溶液の送液ポンプ、23は自動バルブである。還元剤としては亜硫酸水素ナトリウムなどが好適に用いられる。更に、還元剤を注入し、混合液の酸化還元電位を測定してこのデータを送液ポンプあるいは自動バルブにフィードバックする機構を取り付けると、システムを安定に運転することができる。このほか、図5の16の混合槽またはろ過水の送液配管に21～23の薬液タンク、薬液ポンプ、自動バルブの一式を取り付けて、スケール防止剤などを注入しても構わない。

【0038】図6は図1の5の部分をさらに詳細に示したR.Oを使用した場合のフロー図の例である。図6の24は保安フィルター、25は逆浸透膜用の高圧ポンプ、26は逆浸透膜装置であり、27は逆浸透膜装置の濃縮水のエネルギー回収装置である。ここでは、逆浸透膜装置の代わりに、各種蒸留装置、電気透析装置を使用することができる。蒸留装置、電気透析装置を使用する場合には25のポンプは一般的の送液ポンプを使用し、27のエネルギー回収装置は設置しない。

【0039】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

#### 【0040】実施例1

図1の前処理(1)として砂ろ過、アルカリ水溶液(2)として水酸化ナトリウム水溶液、限外濾過膜(3)として逆洗可能なポリアクリロニトリル(PAN)製限外濾過中空糸膜(東レ株式会社製CP10-1010)、酸水溶液(4)として塩酸水溶液、分離装置(4)として海水淡水化用の高圧用逆浸透膜エレメント(東レ製SU-810)を用いた装置を作製した。この装置で供給液に殺菌剤として塩素を添加(残留塩素濃度2ppmに調製)し、アルカリ添加後の供給液pHを9とし、さらにPAN限外濾過膜滤液のpHを6.5すると共に還元剤として亜硫酸水素ナトリウム水溶液を添加して、全溶解成分(TDS)濃度3.5%の海水を供給液として回収率40%で分離を行ったところ、逆浸透膜の透過水の全溶解成分(TDS)濃度は280ppmで高圧用逆浸透膜エレメントの造水量は3.8m<sup>3</sup>/日であり、2000時間経過後も造水量の低下は見られなか

った。

#### 【0041】比較例1

実施例1において、アルカリ水溶液の添加、限外濾過膜によるろ過、濾液のpH調整を行わない以外は実施例1と同様にして運転を行ったところ、初期造水量3.9m<sup>3</sup>/日が2000時間後3.2まで低下した。

#### 【0042】実施例2

実施例1において逆浸透膜部分を2段とし、1段目を6.5MPaで40%回収率、2段目を9.0MPa、33%回収率で運転したところ、1段目の造水量は4.0m<sup>3</sup>/日、2段目の造水量は1.8m<sup>3</sup>/日であった。2000時間運転後も、1段目、2段目共に造水量の低下は見られなかった。

#### 【0043】比較例2

実施例2において、アルカリ水溶液の添加、限外濾過膜によるろ過、濾液のpH調整を行わない以外は実施例2と同様にして運転を行ったところ、1段目初期造水量3.8m<sup>3</sup>/日が2000時間後3.1まで低下し、2段目は初期造水量1.9が0.5まで低下した。

#### 【0044】実施例3

図1の前処理(1)として砂ろ過、アルカリ水溶液(2)として水酸化ナトリウム水溶液、非溶解物を除去する方法(3)として、流動床式のペレットリアクター(西原環境衛生研究所製)を使用し、酸水溶液(4)として塩酸水溶液、5の分離装置として海水淡水化用の高圧用逆浸透膜エレメント(東レ製SU-810)を用いた装置を作製した。この装置で供給液に殺菌剤として塩素を添加し、アルカリ添加後の供給液pHを9とし、さらにペレットリアクターの晶析残液のpHを6.5すると共に還元剤として亜硫酸水素ナトリウム水溶液を添加して、全溶解成分(TDS)濃度3.5%の海水を供給液として回収率40%で分離を行ったところ、逆浸透膜の透過水の全溶解成分(TDS)濃度は280ppmで高圧用逆浸透膜エレメントの造水量は4.0m<sup>3</sup>/日であり、2000時間経過後も造水量の低下は見られなかった。

#### 【0045】実施例4

図1の前処理(1)として砂ろ過、アルカリ水溶液(2)として水酸化ナトリウム水溶液、非溶解物を除去する方法(3)として、PAN中空糸膜モジュールを使用し、酸水溶液(4)として塩酸水溶液、分離装置(5)として蒸留法の装置を作製した。この装置で供給液に殺菌剤として塩素を添加し、アルカリ添加後の供給液pHを9とし、さらにPAN中空糸膜モジュールのろ液のpHを6.5にして、全溶解成分(TDS)濃度3.5%の海水を供給液として分離を行ったところ、濃度は89ppmで、2000時間経過後も蒸留装置内には大きなスケールは発生は見られなかった。

#### 【0046】実施例5

図1前処理(1)として砂ろ過、アルカリ水溶液(2)

として水酸化ナトリウム水溶液、限外濾過膜(3)として逆洗可能なポリアクリロニトリル(PAN)製限外濾過中空糸膜、酸水溶液(4)として塩酸水溶液、分離装置(5)としてかん水淡水化用の逆浸透膜エレメント(東レ製SU-710)を用いた装置を作製した。この装置で供給液に殺菌剤として塩素を添加し、アルカリ添加後の供給液pHを9とし、さらにPAN限外濾過膜濾液のpHを6.5すると共に還元剤として亜硫酸水素ナトリウム水溶液を添加して、全溶解成分(TDS)濃度

10 0.5%の海水を供給液として回収率70%で分離を行ったところ、逆浸透膜の透過水の全溶解成分(TDS)濃度は400ppmで逆浸透膜エレメントの造水量は4.8m<sup>3</sup>/日であり、2000時間経過後も造水量の低下は見られなかった。

#### 【0047】

【発明の効果】本発明により、高濃度溶液、特に海水から高い回収率、少ないエネルギーで、より安価に、スケール発生が少なく、造水量の低下が少なく、低濃度溶液を安定に得ることができる分離方法および装置を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の分離装置の一例を示す全体フロー図である。

【図2】 本発明の分離装置のアルカリ供給部の一例を示すフロー図である。

【図3】 本発明の分離装置のろ過または晶析部の一例(単独型)を示すフロー図である。

【図4】 本発明の分離装置のろ過または晶析部の一例(晶析とろ過の組み合わせ型)を示すフロー図である。

30 【図5】 本発明の分離装置の酸供給部の一例を示すフロー図である。

【図6】 本発明の分離装置の分離部の一例を示すフロー図である。

#### 【符号の説明】

- 1：原水の前処理装置供給液
- 2：被処理液のpHを上げる装置
- 3：pHを上げた被処理液中の析出物を除去する装置
- 4：3の処理水pHを調整する装置
- 5：4の処理水をさらに分離するための装置
- 40 6：原液の送液ポンプ
- 7：混合槽または処理水の送液配管
- 8：pH調整用のアルカリ水溶液のタンク
- 9：薬液ポンプ
- 10：自動バルブ
- 11：pHメーター
- 12：ろ過、晶析のための送液ポンプ
- 13：限外濾過装置、精密濾過装置または晶析装置
- 14：限外濾過装置または精密濾過装置
- 15：ろ過水の送液ポンプ
- 50 16：混合槽またはろ過水の送液配管

13

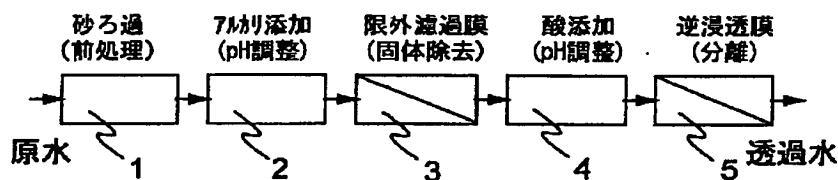
- 17 : pH調整用の酸水溶液のタンク  
 18 : 薬液ポンプ  
 19 : 自動バルブ  
 20 : pHメーター  
 21 : 還元剤の水溶液タンク  
 22 : 還元剤水溶液の送液ポンプ

\*

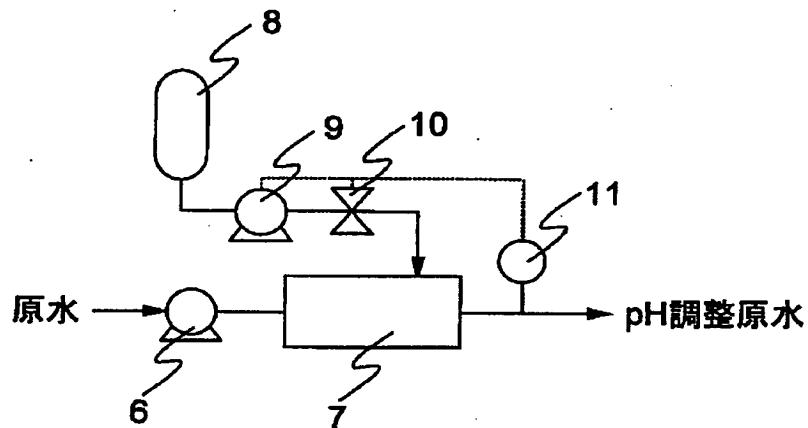
- \* 23 : 自動バルブ  
 24 : 保安フィルター  
 25 : 逆浸透膜用の高圧ポンプ  
 26 : 逆浸透膜装置  
 27 : 逆浸透膜装置の濃縮水のエネルギー回収装置

14

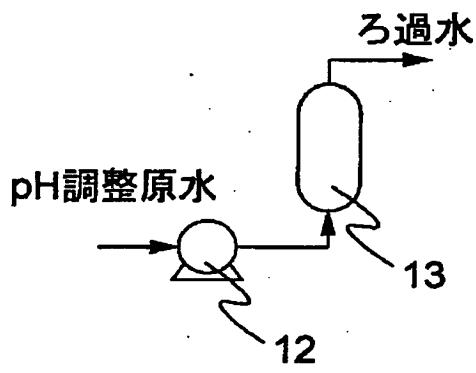
【図1】



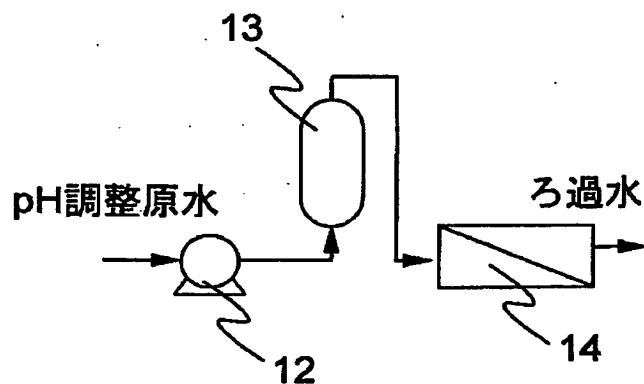
【図2】



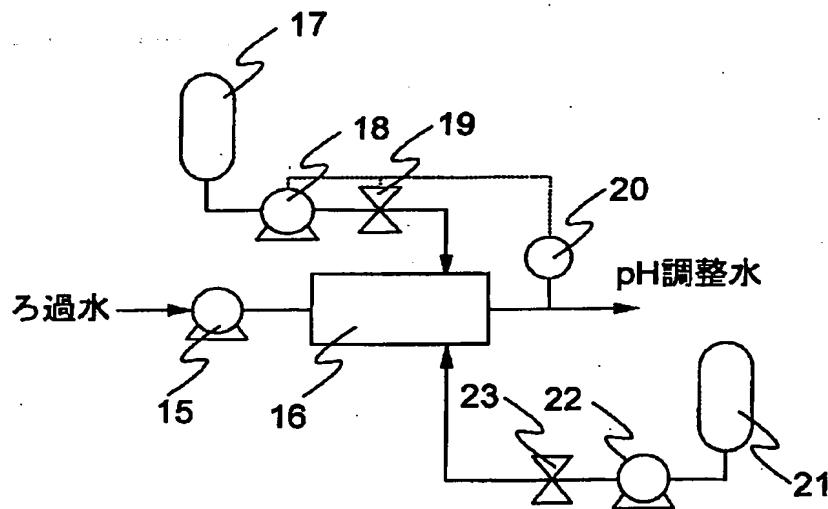
【図3】



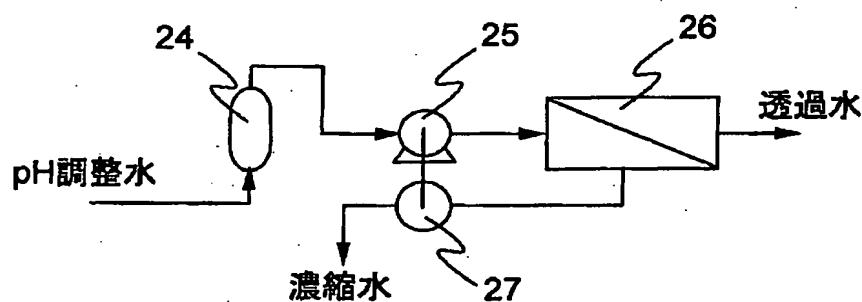
【図4】



【図5】



【図6】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**